

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/77276 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 11/00, C08G 65/26

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03850

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. April 2001 (04.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 17 197.4 7. April 2000 (07.04.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜMBEL, Helmut [DE/DE]; Hohlstrasse 1, 67814 Dannenfels (DE). AUS DEM KAHMEN, Martin [DE/DE]; Karl-Dillinger-Strasse 19, 67071 Ludwigshafen (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstrasse 6, 67112 Mutterstadt (DE). TAEGER, Klaus [DE/DE]; Marcignysstrasse 24, 67251 Freinsheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ALCOHOL ALCOXYLATES USED AS LOW-FOAM, OR FOAM-INHIBITING SURFACTANTS

(54) Bezeichnung: ALKOHOLALKOXYLATE ALS SCHAUMARME ODER SCHAUMDÄMPFENDE TENSIDE

(57) Abstract: The invention relates to alcohol alcoxylates of general formula (I) $R^1-O-(CH_2-CHR^5-O)_r(CH_2-CH_2-O)_n(CH_2-CHR^6-O)_s(CH_2-CHR^2-O)_mH$, wherein R^1 represents at least a mono-branched C_{4-22} alkyl, R^2 represents C_{3-4} alkyl, R^3 represents C_{1-4} alkyl, R^6 represents methyl or ethyl, n represents a mean value of between 1 and 50, m represents a mean value of between 0 and 20, r represents a mean value of between 0 and 50, s represents a mean value of between 0 and 50, whereby m is at least 0.5, if R^5 is methyl or ethyl, or if r has the value 0; or to alcohol alcoxylates of general formula (II) $R^3-O-(CH_2-CH_2-O)_p(CH_2-CHR^4-O)_qH$, wherein R^3 represents a branched or unbranched C_{4-22} alkyl, R^4 represents C_{3-4} alkyl, p represents a mean value between 1 and 50 and q represents a mean value of between 0.5 and 20. Said alcohol alcoxylates are used as low-foam, or foam-inhibiting surfactants.

(57) Zusammenfassung: Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (I) $R^1-O-(CH_2-CHR^5-O)_r(CH_2-CH_2-O)_n(CH_2-CHR^6-O)_s(CH_2-CHR^2-O)_mH$ mit der Bedeutung R^1 mindestens einfach verzweigtes C_{4-22} -Alkyl, R^2 C_{3-4} -Alkyl, R^3 C_{1-4} -Alkyl, R^6 Methyl oder Ethyl, n mittlerer Wert von 1 bis 50, m mittlerer Wert von 0 bis 20, r mittlerer Wert von 0 bis 50, s mittlerer Wert von 0 bis 50, wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R^5 Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat, oder Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (II) $R^3-O-(CH_2-CH_2-O)_p(CH_2-CHR^4-O)_qH$ mit der Bedeutung R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{4-22} -Alkyl, R^4 C_{3-4} -Alkyl, p mittlerer Wert von 1 bis 50, q mittlerer Wert von 0,5 bis 20 werden als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside eingesetzt.

WO 01/77276 A1

5 **Alkoholalkoxyate als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside**

10 Die Erfindung betrifft Alkoholalkoxyate und deren Gemische, die als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln und in Formulierungen für chemisch-technische Anwendungen eingesetzt werden können, sowie diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.

15 Schaumarme oder schaumdämpfende Tenside aus ethoxylierten und propoxylierten Alkoholen sind an sich bekannt. US 5,766,371 betrifft bioabbaubare schaumarme Tenside, die als Klarspüler in Geschirrspülmitteln verwendet werden können. Es werden zunächst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid umgesetzte C₄₋₁₈-Alkanole beschrieben, die endständig mit einem C₄₋₈-Alkylenoxid umgesetzt sind.

20 US 5,294,365 betrifft Hydroxypolyether, die als schaumarme Tenside eingesetzt werden können. Dabei werden C₁₋₁₈-Alkohole zunächst mit Ethylenoxid, sodann mit Propylenoxid und anschließend mit Glycidylethern umgesetzt.

25 US 4,827,028 betrifft anionische Tenside, die durch Umsetzung von C₁₋₈-Alkoholen mit Ethylenoxid, sodann Propylenoxid und anschließend einem Alkylenoxid mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen erhalten werden. Die Reihenfolge der Umsetzung mit Propylenoxid und Ethylenoxid kann zudem umgekehrt werden.

30 WO 96/12001 betrifft bioabbaubare Tenside, die als Klarspüler verwendet werden können. Die Tenside werden überwiegend durch Umsetzung von C₄₋₁₈-Alkoholen mit Propylenoxid, sodann Ethylenoxid und anschließend C₄₋₁₈-Alkylenoxiden erhalten. In den Beispielen wird auch die Umsetzung von C₆₋₁₀-Alkoholen mit
35 mindestens 20 mol Ethylenoxid und anschließend Butylenoxid oder Decylenoxid beschrieben.

Die bekannten schaumarmen Tenside weisen nicht für alle Anwendungen eine geeignete Eigenschaftskombination aus Schaumdämpfung, Netzwirkung und Formulierbarkeit auf.

- 5 Mitunter weisen die bekannten Tenside auch ein relativ hohes ökotoxikologisches Gefährdungspotential auf, insbesondere gegenüber aquatischen Organismen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von Alkoholalkoxylaten, die ein verbessertes Eigenschaftsspektrum aufweisen und
10 insbesondere als schaumarme und schaumdämpfende Tenside eingesetzt werden können. Dabei sollen sie sich insbesondere für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln und für chemisch-technische Anwendungen eignen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Alkoholalkoxylate der
15 allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

20

R^1 mindestens einfach verzweigtes C_{4-22} -Alkyl,

R^2 C_{3-4} -Alkyl

R^5 C_{1-4} -Alkyl

R^6 Methyl oder Ethyl

25

n mittlerer Wert von 1 bis 50

m mittlerer Wert von 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 20

r mittlerer Wert von 0 bis 50

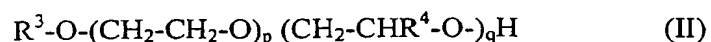
s mittlerer Wert von 0 bis 50,

30

wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R^5 Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat.

Die Aufgabe wird zudem erfindungsgemäß gelöst durch ein Gemisch aus 20 bis 95, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines vorstehenden
35 Alkoholalkoxylats und 5 bis 80, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem R^1 jedoch ein unverzweigter Alkylrest mit gleicher Kohlenstoffzahl ist.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (II)



mit der Bedeutung

R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{4-22} -Alkyl

R^4 C_{3-4} -Alkyl

p mittlerer Wert von 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 15

q mittlerer Wert von 0,5 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 4, bevorzugt 0,5 bis 2

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch Gemische aus 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines verzweigten Alkoholalkoxylats (II), wie es unmittelbar vorstehend beschrieben ist, und 5 bis 95 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem anstelle eines verzweigten Alkylrestes jedoch ein unverzweigter Alkylrest vorliegt.

In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (I) ist R^2 vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl.

Vorzugsweise weist in den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (I) n einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders bevorzugt 6 bis 12, insbesondere 7 bis 10 auf.

Bevorzugt weist m einen mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf. Der Ausdruck „mittlerer Wert“ bezieht sich auf technische Produkte, in denen in den Einzelmolekülen unterschiedliche Anzahlen an Alkylenoxideinheiten vorliegen können. Er beschreibt den in technischen Produkten im Mittel vorliegenden Anteil der entsprechenden Alkylenoxid-Einheiten. Ein Wert von 0,5 bedeutet daher, daß im Mittel jedes zweite Molekül eine entsprechende Einheit trägt. Anstelle der Untergrenze von 0,5 tritt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung für die Indices n, m, p, q die Untergrenze 1.

r ist vorzugsweise 0. s ist vorzugsweise 0.

Der Rest R^1 ist vorzugsweise C_{8-15} -, besonders bevorzugt C_{8-13} -, insbesondere C_{8-12} -Alkylrest, der mindestens einfach verzweigt ist. Es können auch mehrere Verzweigungen vorliegen.

- 5 R^5 ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.
 R^6 ist vorzugsweise Ethyl.

In den Gemischen liegen Verbindungen mit unverzweigten und mit verzweigten Alkoholresten R^1 vor. Dies ist beispielsweise der Fall bei Oxoalkoholen, die einen
10 Anteil an linearen und einen Anteil an verzweigten Alkoholketten aufweisen. Beispielsweise weist ein $C_{13/15}$ -Oxoalkohol häufig etwa 60 Gew.-% vollständig linearer Alkoholketten, daneben aber auch etwa 40 Gew.-% α -Methyl-verzweigte und $C_{\geq 2}$ -verzweigte Alkoholketten auf.

- 15 In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (II) ist R^3 vorzugsweise ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-15} -Alkylrest, besonders bevorzugt ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-13} -Alkylrest und insbesondere ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-12} -Alkylrest. R^4 ist vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl. p weist vorzugsweise einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders
20 bevorzugt einen mittleren Wert von 6 bis 12 und insbesondere einen mittleren Wert von 7 bis 10 auf. q weist vorzugsweise einen mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf.

- Entsprechend den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (I) können auch
25 die Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (II) als Gemische mit unverzweigten und verzweigten Alkoholresten vorliegen.

- Als den erfindungsgemäßen Alkoholalkoxylaten zugrunde liegende Alkoholkomponenten kommen nicht nur reine Alkanole in Betracht, sondern auch
30 homologe Mischungen mit einem Bereich von Kohlenstoffatomen. Beispiele sind $C_{8/10}$ -Alkanole, $C_{10/12}$ -Alkanole, $C_{13/15}$ -Alkanole, $C_{12/15}$ -Alkanole. Auch Gemische mehrerer Alkanole sind möglich.

- Die vorstehenden erfindungsgemäßen Alkanolalkoxylate oder Gemische werden
35 vorzugsweise hergestellt durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel R^1 -OH bzw. R^3 -OH oder Gemischen entsprechender verzweigter und unverzweigter Alkohole, gegebenenfalls zuerst mit C_{3-6} -Alkylenoxid, sodann mit Ethylenoxid und nachfolgend gegebenenfalls mit C_{3-4} -Alkylenoxid und sodann

5 einem entsprechenden C₅₋₆-Alkylenoxid. Die Alkoxylierungen werden dabei vorzugsweise in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren durchgeführt. Dabei werden insbesondere basische Katalysatoren wie Kaliumhydroxid eingesetzt. Durch spezielle Alkoxylierungskatalysatoren wie modifizierte Bentonite oder Hydrotalcite, wie sie beispielsweise in WO 95/04024 beschrieben sind, kann die statistische Verteilung der Mengen der eingebauten Alkylenoxide stark eingeeengt werden, so daß man „Narrow-Range“-Alkoxylate erhält. Dadurch kann die statistische Verteilung der Menge an Alkylenoxideinheiten in technischen Gemischen stark eingeschränkt werden.

10

Die erfindungsgemäßen Alkoholalkoxylate oder deren Gemische werden erfindungsgemäß bevorzugt als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside eingesetzt.

15

Die erfindungsgemäßen schaumarmen oder schaumdämpfenden Tenside können dabei in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als nichtionische Tenside vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen und in tensidhaltigen Formulierungen für chemisch-technische Anwendungen eingesetzt, beispielsweise für

20

Reinigungsprozesse in Technik und Haushalt wie für die Textilwäsche oder für Reinigungsprozesse im Nahrungsmittelbereich wie die Reinigung von Getränkeflaschen oder von Behältern oder Anlagen in der nahrungsmittelverarbeitenden Industrie oder in Geschirreinigungsmitteln. Insbesondere ist hier die Reinigung harter Oberflächen aus beispielsweise Glas,

25

Keramik, Lack, Kunststoff oder Metall von Interesse. Die Tenside finden weiterhin Anwendung in technischen Reinigern und in Reinigungsprozessen in der metallverarbeitenden Industrie.

30

Die Tenside können auch mit Vorteil für eine Vielzahl anderer chemisch-technischer Prozesse eingesetzt werden, so generell in der metallverarbeitenden Industrie, beispielsweise in

- Kühlschmierstoffen,
- Härteölen,
- 35 - Hydraulikölemulsionen,
- Polierpasten,
- Formtrennmitteln,
- Ziehölen,

- Beizmitteln,
- Metallreinigern,
- Metalltrocknern.

5 Hierbei können Tenside speziell in den Prozessen im Vorteil eingesetzt werden, in denen es auf eine hohe thermische Stabilität ankommt.

Weiterhin können die Tenside bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien eingesetzt werden. Die Anwendung von Tensiden bei der Herstellung und
10 Verarbeitung von Textilien ist außerordentlich vielseitig, sie erstreckt sich hauptsächlich auf die Gebiete

- Vorbehandlungsmittel von Fasern,
- Herstellung von Reyon-Fasern,
- 15 - Spinnpräparationen und Textilschmälzen,
- Färbehilfsmittel,
- Avivagen,
- Hydrophobiermittel,
- Hilfsmittel für den Druck,
- 20 - Antistatika,
- Beflockungs- und Beschichtungsmittel.

Weiterhin können Tenside in der Leder-, Papier-, Druck-, Galvano- und Photoindustrie verwendet werden. Wichtige Anwendungsgebiete hierbei sind
25 Lacke, Pigmente und Druckfarben. Eingesetzt werden Tenside in diesen Anwendungsgebieten sowohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Systemen. In nichtwäßrigen Systemen dienen sie vor allem als Dispergierhilfsmittel, Antiabsetzmittel oder Verlaufshilfsmittel. Zudem ermöglichen Tenside die Herstellung von sogenannten High-Solids-Systemen. Einen größeren Anteil haben
30 Tenside in wäßrigen Systemen, in denen sie neben der Stabilisierung der durch Emulsionspolymerisation oder -polykondensation hergestellten Bindemittel auf Kunststoffdispersionsbasis auch als Dispergierhilfsmittel oftmals eingesetzter organischer und anorganischer Pigmente dienen. Daneben verbessern sie die Hafteigenschaften dieser Anstrichmittel.

35 Weiterhin können die Tenside bei der Wasserbehandlung, beispielsweise bei der Abwasserreinigung, verwendet werden.

Weiterhin können die Tenside in Pflanzenschutzformulierungen eingesetzt werden.

5 Weiterhin können die Verbindungen als Tenside oder Emulgatoren in der kunststoffherstellenden und kunststoffverarbeitenden Industrie verwendet werden. Hauptanwendungsgebiete bei der Kunststoffherstellung und -verarbeitung sind

- Herstellung von Kunststoffdispersionen,
- Herstellung von Perlpolymerisaten,
- 10 - Herstellung von Schaumstoffen,
- Verwendung von grenzflächenaktiven Formtrennmitteln,
- Herstellung von Mikrokapseln
- Verbesserung der Adhäsion zwischen Füll- und Kunststoffen,
- Zusätze zu Kunststoffdispersionen zur Erzielung besonderer Effekte wie
- 15 Verschäumbarkeit, Füllstoffverträglichkeit oder Netzvermögen,
- Emulgatoren für nichtwäßrige Systeme,
- Anfärben von Kunststoffen
- Antistatische Ausrüstung von Kunststoffen,
- Klebstoffe.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, welche (neben den üblichen Bestandteilen) als Tenside 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, vor allem 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens einer

25 erfindungsgemäßen Verbindung der Formeln (I) oder (II) enthalten. Daneben können diese Formulierungen noch weitere nichtionische Tenside, aber auch kationische, anionische und/oder amphotere Tenside enthalten. Die üblichen Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen sind dem Fachmann bekannt.

30 Die beschriebenen Alkoxylate zeigen meist eine ungewöhnlich niedrige Grenzflächenspannung, vor allem gegen unpolare Öle wie Motorenöle (bei Anwendung in technischen Reinigern von Bedeutung), was sehr gut mit einem hohen Fettablösevermögen korreliert, eine wirksame Erniedrigung der

35 Oberflächenspannung bewirkt sowie eine sehr niedrige kritische Micellbildungskonzentration zur Folge hat. Sie zeigen in der Regel ein sehr gutes Benetzungsvermögen harter Oberflächen und ein sehr gutes Netzvermögen auf textilen Oberflächen. Sie erzeugen beim Waschvorgang meist wenig Schaum, was

sie für Textilwaschmittel, insbesondere Pulverwaschmittel, geeignet macht. Sie erzeugen auch in maschinellen und manuellen Reinigungsprozessen in der Regel nur wenig Schaum, wirken meist schaumdämpfend und bewirken meist einen raschen Schaumzerfall.

Die beschriebenen Alkoxylate sind leicht biologisch abbaubar und toxikologisch weitgehend unbedenklich, insbesondere ist ihre aquatische Toxizität wesentlich geringer als bei vergleichbaren marktüblichen Produkten.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: i-Decanol + 10 EO + 1,5 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 474 g i-Decanol (entsprechend 3,0 mol) zusammen mit 4,5 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 1320 g Ethylenoxid (entsprechend 30,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 150 °C erhöht, und es wurden kontinuierlich 387 g Pentenoxid (entsprechend 4,5 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 2180 g des oben genannten Produktes.

Die Substanzen der Beispiele 2 bis 5 wurden analog hergestellt.

Beispiel Nr. 2: i-Decanol + 10 EO + 1 Pentenoxid

Beispiel Nr. 3: i-Decanol + 10 EO + 2 Pentenoxid

Beispiel Nr. 4: i-Decanol + 7,3 EO + 1,5 Pentenoxid

Beispiel Nr. 5: i-Decanol + 15 EO + 1,5 Pentenoxid

Beispiel Nr. 6 C_{13/15}-Oxoalkohol + 10 EO + 2 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 424 g C_{13/15}-Oxoalkohol (entsprechend 2,0 mol) zusammen mit 4,0 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 880 g Ethylenoxid (entsprechend 20,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 155 °C erhöht, und es wurden kontinuierlich 344 g Pentenoxid

(entsprechend 4 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 1642 g des oben genannten Produktes.

5 **Beispiel 7: C_{8/10}-Alkohol + 10 EO + 2 Pentenoxid**

In einem Autoklaven wurden 486 g C_{8/10}-Alkohol (entsprechend 3,0 mol) zusammen mit 5,0 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 1320 g
10 Ethylenoxid (entsprechend 30,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 150 °C erhöht, und es wurden kontinuierlich 516 g Pentenoxid (entsprechend 6 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden
15 gehalten. Man erhielt 2309 g des oben genannten Produkts.

Beispiel 8: 2-Ethylhexanol + 10 EO + 2 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 390 g 2-Ethylhexanol (entsprechend 3,0 mol) zusammen mit 5,0 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 1320 g
20 Ethylenoxid (entsprechend 30,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 150 °C erhöht, und es wurden kontinuierlich 516 g Pentenoxid
25 (entsprechend 6 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 2214 g des oben genannten Produkts.

Beispiel 9: 2-Propylheptanol + 10 EO + 1,5 Pentenoxid

30 In einem Autoklaven wurden 316 g 2-Propylheptanol (entsprechend 2,0 mol) zusammen mit 4,0 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 880 g Ethylenoxid (entsprechend 20,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der
35 Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 155 °C erhöht, und es wurden kontinuierlich 258 g Pentenoxid (entsprechend 3 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz

wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 1440 g des oben genannten Produkts.

Beispiel 10: C_{10/12}-Alkohol + 7,6 EO + 1,5 Pentenoxid

5

In einem Autoklaven wurden 81 g C_{10/12}-Alkohol (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 1,56 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 167,2 g Ethylenoxid (entsprechend 3,8 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 120 °C kontinuierlich 129 g Pentenoxid (entsprechend 1,5 mol) in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 2 Stunden gehalten. Man erhielt 310 g der Substanz des Beispiels 10.

15

Die Substanzen der Beispiele 11 und 12 wurden analog hergestellt.

Beispiel 11: C_{10/12}-Alkohol + 10 EO + 1,5 Pentenoxid

20 **Beispiel 12: C_{10/12}-Alkohol + 10 EO + 2 Pentenoxid**

Beispiel 13: n-Butyldiglykol + 10 EO + 6 Pentenoxid

25

In einem Autoklaven wurden 81 g n-Butyldiglykol (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 1,5 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 220 g Ethylenoxid (entsprechend 5,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde bei 120°C kontinuierlich 258 g Pentenoxid (entsprechend 3,0 mol) in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 2 Stunden gehalten. Man erhielt 560 g der Substanz des Beispiels 13.

30

Beispiel 14: n-Hexylglykol + 12 EO + 4 Pentenoxid

35

In einem Autoklaven wurden 73 g n-Hexylglykol (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 1,3 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 264 g

Ethylenoxid (entsprechend 6,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurden bei 120 °C kontinuierlich 172 g Pentenoxid (entsprechend 2,0 mol) in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 2 Stunden gehalten. Man erhielt 510 g der Substanz des Beispiels 14.

Beispiel 15: C₁₁-Alkohol + 10 EO + 2 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 344 g C₁₁-Alkohol (entsprechend 2,0 mol) zusammen mit 3,1 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 880 g Ethylenoxid (entsprechend 20,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 150°C erhöht und kontinuierlich 344 g Pentenoxid (entsprechend 4,0 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 1541 g der Substanz des Beispiels 15.

Die Substanz des Beispiels 16 wurde analog hergestellt.

Beispiel 16: C_{12/15}-Alkohol + 12 EO + 2 Pentenoxid

Beispiel 17: 2-Butyloctanol + 10 EO + 1,5 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 372 g 2-Butyloctanol (entsprechend 2,0 mol) zusammen mit 3,8 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 880 g Ethylenoxid (entsprechend 20,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 150°C erhöht und kontinuierlich 258 g Pentenoxid (entsprechend 3,0 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 1510 g der Substanz des Beispiels 17.

Die Substanzen der Beispiele 18 und 19 wurden analog hergestellt.

Beispiel 18: 2-Hexyldecanol + 11 EO + 2 Pentenoxid

Beispiel 19: 2-Octyldodecanol + 12 EO + 2 Pentenoxid

Beispiel 20: i-Decanol + 1,5 Pentenoxid + 6 EO + 3 PO

5

In einem Autoklaven wurden 237 g i-Decanol (entsprechend 1,5 mol) zusammen mit 2,7 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden 193,5 g Pentenoxid (entsprechend 2,25 mol) kontinuierlich in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 2 h bei derselben Temperatur gehalten. Dann wurde die Temperatur auf 120 bis 130 °C gesenkt und kontinuierlich 396 g Ethylenoxid (entsprechend 9,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde erneut 1 h nachgerührt. Danach wurden bei gleicher Temperatur kontinuierlich 261,5 g Propylenoxid (entsprechend 4,5 mol) eingegast. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 1,5 h gehalten. Man erhielt 1088 g der Substanz des Beispiels 20.

20

Beispiel 21: i-Decanol + 1,5 Pentenoxid + 8 EO + 2 BuO

25

In einem Autoklaven wurden 237 g i-Decanol (entsprechend 1,5 mol) zusammen mit 2,9 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden 193,5 g Pentenoxid (entsprechend 2,25 mol) kontinuierlich in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 2 h bei derselben Temperatur gehalten. Dann wurde die Temperatur auf 120 bis 130 °C gesenkt und kontinuierlich 528 g Ethylenoxid (entsprechend 12,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde erneut 1 h nachgerührt. Danach wurden die Temperatur auf 130 bis 140 °C erhöht und kontinuierlich 216 g Butylenoxid (entsprechend 3,0 mol) eingegast. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 1,5 h gehalten. Man erhielt 1174 g der Substanz des Beispiels 21.

35

Beispiel 22: i-Decanol + 1 PO + 12 EO + 1,5 Pentenoxid

In einem Autoklaven wurden 158 g i-Decanol (entsprechend 1,0 mol) zusammen mit 2,2 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 120 bis 130 °C kontinuierlich 58 g Propylenoxid

(entsprechend 1,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1,5 h bei der selben Temperatur nachgerührt. Danach wurden bei gleicher Temperatur kontinuierlich 528 g Ethylenoxid (entsprechend 12,0 mol) eingegast und zur Vervollständigung der Umsetzung nochmals 1 h bei gleicher Temperatur gehalten. Dann wurden bei 130 °C kontinuierlich 129 g Pentenoxid (entsprechend 1,5 mol) in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes 2 Stunden gehalten. Man erhielt 870 g der Substanz des Beispiels 22.

10 **Beispiel 23: i-Decanol + 12 EO + 1 PO + 1,5 Pentenoxid**

In einem Autoklaven wurden 158 g i-Decanol (entsprechend 1,0 mol) zusammen mit 2,2 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120 °C kontinuierlich 528 g Ethylenoxid (entsprechend 12,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei der selben Temperatur nachgerührt. Danach wurde die Temperatur auf 130 °C erhöht und kontinuierlich 58 g Propylenoxid (entsprechend 1,0 mol) eingegast und zur Vervollständigung der Umsetzung nochmals 1,5 h bei gleicher Temperatur gehalten. Dann wurden bei 130 °C kontinuierlich 129 g Pentenoxid (entsprechend 1,5 mol) in den Reaktor gegeben und die Temperatur auf 150 °C erhöht. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 874 g der Substanz des Beispiels 23.

25 **Beispiel 24: i-Decanol + 14 EO + 2 Hexenoxid**

In einem Autoklaven wurden 79 g i-Decanol (entsprechend 0,5 mol) zusammen mit 1,2 g Kaliumhydroxid als Alkoxylierungskatalysator vorgelegt. Nach einer Entwässerungsphase wurden bei 110 bis 120°C kontinuierlich 308 g Ethylenoxid (entsprechend 7,0 mol) eingegast. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 h bei derselben Temperatur nachgerührt. Dann wurde die Temperatur auf 155 °C erhöht und kontinuierlich 100 g Hexenoxid (entsprechend 1,0 mol) in den Reaktor gegeben. Bei Erreichen der Druckkonstanz wurde die Temperatur zur Vervollständigung des Umsatzes zwei Stunden gehalten. Man erhielt 485 g der Substanz des Beispiels 24.

Die Substanz des Beispiels 25 wurde analog hergestellt.

Beispiel 25: i-Decanol + 10 EO + 1,2 Hexenoxid

In den Beispielen 1 bis 25 steht Pentenoxid für 1,2-Pentenoxid, Hexenoxid steht für 1,2-Hexenoxid und Butylenoxid steht für 1,2-Butylenoxid. Die Abkürzung EO steht für Ethylenoxid, PO steht für Propylenoxid und BuO für 1,2-Butylenoxid.

In einzelnen der Beispiele 1 bis 25 werden Alkoholgemische in der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt, deren Zusammensetzung wie folgt zu beschreiben ist:

i-Decanol steht für das Isomerengemisch verzweigter C₁₀-Alkanole, welches bei der Trimerisierung von Propylen und nachfolgender Hydroformylierung entsteht.

C_{13/15}-Oxoalkohol steht für das Gemisch aus isomeren C₁₃- und C₁₅-Alkanolen, welches bei der Hydroformylierung von Gemischen der entsprechenden linearen 1-Alkene, also α -Dodecen und α -Tetradecen, entsteht. Die so enthaltenen C₁₃- und C₁₅-Alkanole sind linear oder weisen maximal eine Verzweigung auf.

2-Propylheptanol steht für ein Gemisch von C₁₀-Alkanolen, welches 80 - 100 Gew.-% des Isomeren 2-Propylheptanol enthält.

C_{8/10}-Alkohol steht für ein handelsübliches Gemisch aus linearem Octanol und linearem Decanol.

C_{10/12}-Alkohol steht für ein handelsübliches Gemisch aus linearem Decanol und linearem Dodecanol.

C₁₁-Alkohol steht für ein handelsübliches Gemisch aus isomeren C₁₁-Alkanolen, welches zudem als Nebenkomponten mit einem kumulierten Gehalt von zusammen nicht mehr als 10 Gew.-% entsprechende isomere C₁₀- und C₁₂-Alkanole enthält. Das Gemisch enthält 40 bis 60 Gew.-% lineare Alkanole und 40 bis 60 Gew.-% Alkanole, welche eine Verzweigung aufweisen.

C_{12/15}-Alkohol steht für ein handelsübliches Gemisch aus isomeren C₁₂-, C₁₃-, C₁₄-, und C₁₅-Alkanolen. Das Gemisch enthält 30 bis 50 Gew.-% lineare Alkanole und 50 bis 70 Gew.-% Alkanole, welche eine Verzweigung aufweisen.

Die Beispielsverbindungen wurden einer anwendungstechnischen Beurteilung unterzogen. Dabei wurden die Trübungspunkte, die Oberflächenspannung, die Netzwirkung und die Schaumdämpfung untersucht.

- 5 Der Trübungspunkt wurde nach DIN 53 917 in Butyldiglykol bestimmt. Dabei wurde die Temperatur ermittelt, oberhalb derer sich die Lösung trübt und somit als Mischung zweier flüssiger Phasen vorliegt.

- 10 Die Oberflächenspannung wurde nach DIN 53 914 bestimmt, indem die Kraft in mN/m gemessen wurde, welche notwendig ist, um eine Platte oder einen horizontal aufgehängten Ring aus der Flüssigkeitsoberfläche herauszuziehen.

- 15 Die Netzwirkung (Netzvermögen) wurde in Form des Tauchnetzvermögens nach DIN 53 901 bestimmt. Bei dieser Methode wird ein rundes Gewebeplättchen aus Baumwolle in die wäßrige Tensidlösung eingetaucht. Gemessen wird die Zeit in Sekunden (s) vom Augenblick des Eintauchens bis zum Beginn des Sinkens des Gewebeplättchens. Je kürzer diese Zeit, desto besser ist die Netzwirkung des betreffenden Tensids.

- 20 Das Schaumdämpfungsverhalten in der Geschirrspülmaschine wurde im sogenannten „Stufen-Ei-Test“ geprüft. Hierbei wird durch magnetische Induktionsmessung in einem handelsüblichen Labor-Instrumentenspülautomaten die Zahl der Umdrehungen (U/min) eines Sprüharms in einem Computer erfaßt und dokumentiert. Durch Schaumbildung, die besonders bei Anwesenheit von
- 25 Proteinen (Eiweiß) auftritt, wird die Rückstoßkraft verringert, wodurch sich die Umdrehungszahl des Sprüharms vermindert. Die Umdrehungszahl stellt somit ein Maß für die Tauglichkeit von Tensiden in Reinigungsgeräten mit hoher Mechanik dar. Zur Durchführung der Prüfung des Schaumdämpfungsverhaltens wird der Spülflotte neben dem zu prüfenden Tensid eine definierte Menge Ei sowie eine
- 30 alkalische, tensidfreie Basisreinigerformulierung zugesetzt. Die Testzeit beträgt 30 min, während der die Flotte stufenweise auf zunächst 30 °C, anschließend 40, 50 und zuletzt 60 °C aufgeheizt wird und die Temperatur auf jeder Temperaturstufe 5 min konstant gehalten wird. Auf jeder Temperaturstufe stellt sich innerhalb 5 min ein bestimmter Wert der Umdrehungszahl ein. Die in den
- 35 Tabellen 1 und 2 angegebene Schaumdämpfung ergibt sich als Mittelwert der vier auf den unterschiedlichen Temperaturstufen erhaltenen Umdrehungszahlen.

Die anwendungstechnischen Daten sind in den nachfolgenden Tabellen
zusammengefaßt.

Tabelle 1: Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)

Beispiel Nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	r	n	s	m	Trübungs- punkt [°C]	Oberflä- chenspannung [mN/m]	Netz- wirkung [s]	Schaum- dämpfung [U/min]
1	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl			-	10	-	1,5	38	29,3	13	112
2	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl			-	10	-	1	48	28,2	22	88
3	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl			-	10	-	2	32	29,3	18	112
4	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl			-	7,3	-	1,5	32,5	28,9	24	88
5	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl			-	15	-	1,5	55,5	30,2	47	48
6	C ₁₃ C ₁₅ -Alkyl	n-Propyl			-	10	-	2	32,5	29	55	112
8	2-Ethylhexyl	n-Propyl			-	10	-	2	31	31,1	23	89
9	2-Propylheptyl	n-Propyl			-	10	-	1,5	37	28	21	104
15	C ₁₁ -Alkyl	n-Propyl			-	10	-	2	33	28,1	21	129
16	C ₁₂ C ₁₅ -Alkyl	n-Propyl			-	12	-	2	38	28,7	17	107
17	2-Butyloctyl	n-Propyl			-	10	-	1,5	35,5	28,2	31	126
18	2-Hexyldecyl	n-Propyl			-	11	-	2	30,5	28,7	83	118
19	2-Octyldodecyl	n-Propyl			-	12	-	2	33,5	30,7	213	111
20	iso-C ₁₀ -Alkyl		n-Propyl	Methyl	1,5	6	3	-	43,5	28,1	21	67
21	iso-C ₁₀ -Alkyl		n-Propyl	Ethyl	1,5	8	2	-	36,5	28,5	23	98
22	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl	Methyl		1	12	-	1,5	43	28,3	25	110
Beispiel	R ¹	R ²	R ³	R ⁶	r	n	s	m	Trübungs- punkt	Oberflä- chenspannung	Netz- wirkung	Schaum- dämpfung

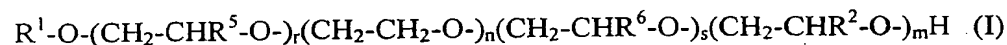
Nr										[mN/m]	[s]	[U/min]
23	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl	Methyl	-	12	1	1,5	42,5		29,2	23	113
24	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Butyl		-	14	-	2	29		29,9	37	118
25	iso-C ₁₀ -Alkyl	n-Butyl		-	10	-	1,2	9,5		27,8	96	120

Tabelle 2: Alkoxylate der allgemeinen Formel (II)

Beispiel Nr.	R ³	R ⁴	p	q	Trübungs- punkt [°C]	Oberflächenspannung [mN/m]	Netzwerkung [s]	Schaum- dämpfung [U/min]
7	C ₈ C ₁₀ -Alkyl	n-Propyl	10	2	32,5	29,1	33	111
10	C ₁₀ C ₁₂ -Alkyl	n-Propyl	7,6	1,5	34,5	29,4	18	106
11	C ₁₀ C ₁₂ -Alkyl	n-Propyl	10	1,5	39,5	28,8	16	108
12	C ₁₀ C ₁₂ -Alkyl	n-Propyl	10	2	32,0	28,5	38	118
13	n-Butyl	n-Propyl	12	6	27,0	29,5	32	103
14	n-Hexyl	n-Propyl	13	4	25,0	29,9	44	109

Patentansprüche

- 5
1. Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (I)



10 mit der Bedeutung

R^1 mindestens einfach verzweigtes C_{4-22} -Alkyl,

R^2 C_{3-4} -Alkyl

15 R^5 C_{1-4} -Alkyl

R^6 Methyl oder Ethyl

n mittlerer Wert von 1 bis 50

m mittlerer Wert von 0 bis 20

r mittlerer Wert von 0 bis 50

20 s mittlerer Wert von 0 bis 50,

wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R^5 Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat.

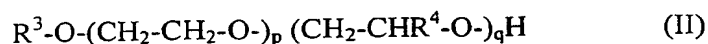
2. Alkoholalkoxylate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^5 Methyl ist.

3. Alkoholalkoxylate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß n einen mittleren Wert von 4 bis 15 aufweist.

4. Alkoholalkoxylate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß m einen mittleren Wert von 0,5 bis 4 aufweist.

5. Gemisch aus 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines Alkoholalkoxylates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, und 5 bis 80 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem R^1 jedoch ein unverzweigter Alkylrest mit gleicher Kohlenstoffzahl ist.

6. Alkoholalkoxylat der allgemeinen Formel (II)



mit der Bedeutung

R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{4-22} -Alkyl

R^4 C_{3-4} -Alkyl

p mittlerer Wert von 1 bis 50

q mittlerer Wert von 0,5 bis 20.

7. Alkoholalkoxylat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 verzweigtes oder unverzweigtes C_{8-15} -Alkyl und R^4 Propyl bedeuten und q einen mittleren Wert von 0,5 bis 4 aufweist.

8. Gemisch aus 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Alkoholalkoxylates gemäß Anspruch 6 oder 7, in dem R^3 ein verzweigter Alkylrest ist, und 5 bis 95 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylates, in dem R^3 jedoch ein unverzweigter Alkylrest mit gleicher Kohlenstoffzahl ist.

9. Verfahren zur Herstellung von Alkoholalkoxylaten nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 6 oder 7 oder Gemischen nach Anspruch 5 oder 8 durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel R^1-OH bzw. R^3-OH oder Gemischen entsprechender verzweigter und unverzweigter Alkohole, gegebenenfalls mit C_{3-6} Alkylenoxid, sodann mit Ethylenoxid und nachfolgend gegebenenfalls mit C_{3-4} Alkylenoxid und sodann mit C_{5-6} -Alkylenoxid.

10. Verwendung von Alkoholalkoxylaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, 6 oder 7 oder Gemischen gemäß Anspruch 5 oder 8 als schaumarme oder schaumdämpfende Tenside.

11. Verwendung nach Anspruch 10 als Tenside in Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen, als Tenside in der metallverarbeitenden Industrie, als Tenside bei der Herstellung und Verarbeitung von Textilien, als Tenside in der Leder-, Papier-, Druck-, Galvano- und Photoindustrie, als Tenside bei der Wasserbehandlung, als Tenside in Pflanzenschutz-Formulierungen, oder als Tenside oder Emulgatoren in der kunststoffherstellenden und kunststoffverarbeitenden Industrie.

12. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, mindestens eines Alkoholalkoxylats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, 6 oder 7 oder mindestens eines Gemisches gemäß Anspruch 5 oder 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/03850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D11/00 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 681 865 A (BAYER AG) 15 November 1995 (1995-11-15) page 6, line 5 - line 26; claims page 4, line 44 - line 45	1-12
Y	WO 96 12001 A (OLIN CORP) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application claims	1-12
A	US 5 766 371 A (H. BUNCH ET AL.) 16 June 1998 (1998-06-16) cited in the application claims --- -/--	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2001

Date of mailing of the international search report

13/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03850

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 294 365 A (M. WELCH ET AL.) 15 March 1994 (1994-03-15) cited in the application claims	1-12
A	US 4 827 028 A (M. SCARDERA ET AL.) 2 May 1989 (1989-05-02) cited in the application claims	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03850

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0681865	A	15-11-1995	DE 4416303 A	16-11-1995
			DE 59507932 D	13-04-2000
			JP 7308561 A	28-11-1995
			US 5705476 A	06-01-1998
WO 9612001	A	25-04-1996	AU 3726295 A	06-05-1996
			EP 0785979 A	30-07-1997
			TW 387937 B	21-04-2000
US 5766371	A	16-06-1998	US 5576281 A	19-11-1996
			AU 681643 B	04-09-1997
			AU 6447694 A	24-10-1994
			CA 2159613 A	13-10-1994
			DE 69413216 D	15-10-1998
			DE 69413216 T	29-04-1999
			EP 0693049 A	24-01-1996
			ES 2122262 T	16-12-1998
			JP 8508731 T	17-09-1996
			NZ 263694 A	28-10-1996
			WO 9422800 A	13-10-1994
US 5294365	A	15-03-1994	NONE	
US 4827028	A	02-05-1989	NONE	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03850

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D11/00 C08G65/26		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D C08G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 681 865 A (BAYER AG) 15. November 1995 (1995-11-15) Seite 6, Zeile 5 - Zeile 26; Ansprüche Seite 4, Zeile 44 - Zeile 45 ---	1-12
Y	WO 96 12001 A (OLIN CORP) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-12
A	US 5 766 371 A (H. BUNCH ET AL.) 16. Juni 1998 (1998-06-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche --- -/--	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. August 2001		13/08/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Boeker, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03850

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 294 365 A (M. WELCH ET AL.) 15. März 1994 (1994-03-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-12
A	US 4 827 028 A (M. SCARDERA ET AL.) 2. Mai 1989 (1989-05-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03850

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0681865 A	15-11-1995	DE 4416303 A	16-11-1995
		DE 59507932 D	13-04-2000
		JP 7308561 A	28-11-1995
		US 5705476 A	06-01-1998
WO 9612001 A	25-04-1996	AU 3726295 A	06-05-1996
		EP 0785979 A	30-07-1997
		TW 387937 B	21-04-2000
US 5766371 A	16-06-1998	US 5576281 A	19-11-1996
		AU 681643 B	04-09-1997
		AU 6447694 A	24-10-1994
		CA 2159613 A	13-10-1994
		DE 69413216 D	15-10-1998
		DE 69413216 T	29-04-1999
		EP 0693049 A	24-01-1996
		ES 2122262 T	16-12-1998
		JP 8508731 T	17-09-1996
		NZ 263694 A	28-10-1996
		WO 9422800 A	13-10-1994
US 5294365 A	15-03-1994	KEINE	
US 4827028 A	02-05-1989	KEINE	